Versuche zur quantitativen Bestimmung von Bromat neben Chlorat

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Tschudin

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Versuche zur quantitativen Bestimmung von Bromat neben Chlorat

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Tschudin

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 30. November 1926.

Prof. Dr. *H. Rupe*
Dekan.

Herrn *Fritz Tschudin* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 30. November 1926 erlaubt, diese verkürzte Fassung des ersten Teiles seiner am 30. November 1926 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit sowie der zweite Teil: „Chemische Untersuchung der Mutterlauge der Saline von Rheinfelden" können eingesehen oder entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. In der Universitätsbibliothek Basel;
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen X, Fasciculus Secundus.

DEM ANDENKEN MEINER LIEBEN MUTTER
MEINEM LIEBEN VATER
GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0117

Zur quantitativen Bestimmung von Bromaten neben Chloraten

1. Die Aufgabe.

Im elektrolytisch dargestellten Kaliumchlorat finden sich fast regelmässig kleine Mengen von Kaliumbromat. Diese von *H. Klopstock*[1]) experimentell sichergestellte Tatsache ist für die Verwendung des Kaliumchlorats zu Sprengstoffen bedenklich, weil bromathaltiges Chlorat zur Selbstzersetzung neigt. Darum hat *R. Gartenmeister*[2]) gefordert, dass nur reines Kaliumchlorat oder solches mit einem bestimmten Höchstgehalt von Bromat (0,15%) zuzulassen sei; zur Prüfung benützt er die Tatsache, dass Kaliumbromat in saurer Lösung Jodwasserstoff augenblicklich oxydiert, während reines Kaliumchlorat erst nach Stunden einwirkt[3]). Es handelt sich also nur um einen Unterschied in der Geschwindigkeit der Oxydation von Jodwasserstoff: die Oxydationspotentiale von Bromsäure und Chlorsäure liegen sehr nahe beieinander:

$$Br_2 \text{ fl.} + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,BrO'_3 + 12\,H^{\cdot} + 1{,}49 \text{ Volt}^4)$$
$$Cl_2 \text{ gasf.} + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,ClO'_3 + 12\,H^{\cdot} + 1{,}46 \text{ Volt}$$

[1]) Ch. Z. **33**, 21 (1909).
[2]) Ch. Z. **31**, 174 (1907); **37**, 182 (1913).
[3]) *A. Junck*, Z. ges. Schiess- und Sprengstoffw. **8**, 412 (1913).
[4]) Messungen elektromotorischer Kräfte, I. Erg.-Heft, *F. Auerbach* 1915, S. 57.

Ein Übelstand der Methode liegt ferner darin, dass eine andere häufige Verunreinigung des Chlorats, das Kaliumchromat, ebenfalls Jod frei macht. Darum finden sich in der Literatur viele kritische Untersuchungen über den Wert der Methode, und manche andere Vorschläge. Eine neuartige und elegante Lösung der Aufgabe fand *W. D. Treadwell*[1]), der durch Destillation mit Salzsäure das Brom des Bromats neben einem Teil des Chlors austreibt und im Destillat das Hypobromit mit Arsenit potentiometrisch titriert. Von geschätzter Seite auf die Wichtigkeit einer zuverlässigen und bequemen Bromatbestimmung aufmerksam gemacht, haben auch wir einige Vergleichsversuche angestellt, worüber wir hier kurz berichten[2]).

2. Herstellung von bromatfreiem Kaliumchlorat.

Um die Leistungsfähigkeit der Analysenmethoden zu beurteilen, ist es vor allem nötig, aus den Handelspräparaten bromatfreies reines Chlorat darzustellen. *L. C. Marquart*[3]) erreicht dies durch Umkrystallisieren des Rohchlorats aus saurer Lösung; die *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*[4]) behandelt in heisser Lösung mit Alkali- oder Erdalkalisulfiden.

Nach unserer Erfahrung bewirkt das Kochen der gesättigten Chloratlösung sowohl mit konz. Salzsäure als mit Ameisensäure völlige Reinigung, so dass die Präparate nach dem Auskrystallisieren, Absaugen und Auswaschen bei der Probe nach *Gartenmeister-Junck* im Verlauf einer Stunde keine Blaufärbung zeigen. Am wirksamsten ist indes Natriumthiosulfat[5]).

100 gr Kaliumchlorat mit 0,02% Kaliumbromat, in 400 cm³ Wasser von 80° gelöst, wurden mit 10 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung (ber. für das vorhandene Bromat 7,4 cm³) und 5 cm³ n. Schwefelsäure versetzt und 45 Minuten lang auf 80° erhalten; nach dem Abkühlen wurden die Krystalle scharf abgesaugt, mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet; sie erwiesen sich dann als völlig bromatfrei.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren von rohem Chlorat erhält man nur unter Preisgabe von drei Vierteln der ursprünglichen Menge ein bromatfreies Präparat.

Der grosse Unterschied der Löslichkeiten[6]) von Bariumchlorat (in 100 gr Lösung bei 0° 16,9 gr $Ba(ClO_3)_2$) und Bariumbromat (in 100 gr Lösung bei 0° 0,286 gr $Ba(BrO_3)_2$) erlaubt umgekehrt eine Anreicherung des Bromats aus Natriumchloratpräparaten in folgender Weise.

[1]) Vortrag auf der Versammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft in Thun und Spiez, April 1925.

[2]) Das gesamte umfangreiche Analysenmaterial ist niedergelegt in der handschriftl. Dissertation *Fr. Tschudin*, Basel 1926.

[3]) Ch. Z. **31**, 286 (1907).

[4]) D. R. P. 274 471 vom 18/3. 1913.

[5]) Vgl. im Abschnitt 6 die Versuche von *Casolari*, G. **37**, II. 609 (1907).

[6]) *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdb. d. Anorg. Ch. **II**, II. 67, 73.

21,29 gr Natriumchlorat mit 0,0948 gr Natriumbromat wurden unter Zusatz der äquivalenten Menge von Bariumacetat (27,35 gr) in 93 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 30 cm³ abs. Alkohol gefällt; die erhaltene Krystallisation, nach einstündigem Stehen bei 0° abfiltriert, wurde ihrerseits in 60 cm³ Wasser gelöst und mit 14,2 cm³ Alkohol gefällt, und die Operation ein drittes Mal wiederholt unter Verwendung von 27 cm³ Wasser und 6,5 cm³ Alkohol. Das Endprodukt wog 4,4964 gr und enthielt soviel Bromat, als 0,0919 gr Natriumbromat oder also 97% der ursprünglichen Menge entspricht. Auf diese Weise ist demnach eine Anreicherung des Bromats vor der Analyse durchführbar; doch geht dies nur mit Natriumchlorat, nicht mit dem zu schwer löslichen Kaliumchlorat.

3. Qualitative Prüfung auf Bromat.

Abgesehen von der auch zur qualitativen Untersuchung sehr brauchbaren Reaktion von *Gartenmeister-Junck* lässt sich Bromat neben Chlorat sehr scharf erkennen mit Hilfe der Methode von *I. Guareschi*[1]), die auf der Rotviolettfärbung von *Schiff*'schem Reagens beruht. *Guareschi* verwandte diese Farbreaktion sogar zu einer angenäherten kolorimetrischen Bestimmung des Bromats. Unsere Nachprüfung ergab die Brauchbarkeit der Methode mit der Einschränkung, dass die Nuance der Färbung sich mit der Zeit ändert; man muss darum die Vergleichslösung jedesmal frisch darstellen.

Der empfindliche Nachweis von elementarem Brom durch die Rotfärbung von Fluoresceinpapier, den *R. Lorenz, R. Grau* und *G. Bergheimer*[2]) ausgearbeitet haben, eignet sich ebenfalls zur Erkennung von Bromat neben Chlorat:

In ein Erlenmeyerkölbchen von 40 cm³ Inhalt bringt man 2 gr des zu prüfenden Chlorats, versetzt mit 10 cm³ Wasser, erhitzt zum Sieden, gibt 1 cm³ n. Salzsäure hinzu und stülpt über die Öffnung des Kölbchens ein Krystallisierschälchen, auf dessen Boden man mit wenig Wasser ein Stückchen mit Fluorescein getränktes Filtrierpapier geklebt hat; bei Anwesenheit von 0,00046 gr Kaliumbromat in 2 gr Kaliumchlorat (0,02% Bromat) tritt langsam Rotfärbung ein. Auch mehrere Proben von käuflichem Natriumchlorat erwiesen sich im Gegensatz zur Annahme von *F. P. Treadwell*[3]) als bromathaltig. Rascher tritt die Färbung ein, wenn man 1—2 Tropfen 0,1-n. Stannochloridlösung zugibt.

4. Die differentielle jodometrische Titration von Bromat neben Chlorat, quantitative Versuche.

Die ursprüngliche Vorschrift von *Junck* lautet folgendermassen:

„2 gr Kaliumchlorat werden in 100 cm³ Wasser gelöst, mit 5 cm³ 10-proz. Kaliumjodidlösung, Stärkelösung und mit 5 cm³ n. Salzsäure versetzt. Wenn die Lösung innerhalb 10 Minuten[4]) keine oder nur eine schwache Blaufärbung zeigt, so ist das Chlorat als rein anzusehen. Zum Vergleich setzt man zweckmässig einen Blindversuch ohne Chlorat (nach unserer Erfahrung besser unter Verwendung von 2 gr bromatfreiem Chlorat) an. Die quantitative Bestimmung des Bromats geschieht durch Titration des

[1]) Atti accad. Sc. Torino **47**, 1155 (1912).

[2]) Z. anorg. Ch. **136**, 90 (1924).

[3]) Lehrb. d. anal. Ch., I. Bd., 13. Aufl. (1923), S. 399, Fussnote 2.

[4]) Nach unsern Beobachtungen geben 0,00005 gr $KBrO_3$ neben 2 gr $KClO_3$ (1 : 40 000 oder 0,0025%) nach 5 Minuten deutliche Blaufärbung.

nach einstündigem Stehen an einem dunklen Ort ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat."

Da nach *I. M. Kolthoff*[1]) Temperaturerhöhung sehr beschleunigend wirkt, so fügten wir den obigen Bedingungen noch die Konstanz der Temperatur bei, und arbeiteten stets im Thermostaten, meist bei 15°.

Der Mechanismus der Reaktion, die durch die Bruttogleichung

$$KBrO_3 + 6\,KJ + 6\,HCl = KBr + 6\,KCl + 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

wiedergegeben wird, ist noch nicht aufgeklärt. *R. H. Clark*[2]) hat den grossen Einfluss der Konzentration der Wasserstoffionen auf die Geschwindigkeit der Oxydation erkannt, und *Kolthoff* schreibt darum vor, die Gesamtsäurekonzentration auf 0,5-n. Salzsäure zu steigern, was eine sofortige Titration erlaubt.

Mit so hoher oder ähnlicher Säurekonzentration arbeitet man am besten, wenn es sich um grössere Bromatmengen handelt. *O. L. Barnebey*[3]) analysiert Gemische bis zum Molekularverhältnis 1 $KBrO_3$: 1 $KClO_3$. Zu 100 cm³ Lösung setzt er 5 cm³ 6-n. Salzsäure (Gesamtkonzentration also 0,3-n.) und titriert unmittelbar nach dem Säurezusatz. Eine Nachprüfung ergab, dass man besser eine Minute wartet, und dass vorsichtigerweise, um Verluste an Jod zu vermeiden, eine grössere Menge von Kaliumjodid verwendet wird. *Barnebey* hat seine 100 cm³ mit Kaliumjodid auf 0,05-n. gestellt, somit nur 0,83 gr Kaliumjodid zugegeben; wir verwenden 2 gr. Tabelle 1 beweist, dass man so in der Tat sehr rasch höhere Bromatgehalte ermitteln kann.

Tabelle 1

100 cm³ Lösung mit 5 cm³ 0,2-proz. Stärkelösung, 2 gr Kaliumjodid und 5 cm³ 6-n. Salzsäure versetzt, 1 Minute nach Säurezusatz titriert.

No.	Angewandt $KClO_3$ gr	Angewandt $KBrO_3$ gr	$Na_2S_2O_3$ cm³	Gefunden $KBrO_3$ gr
1	0,1150	—	—	— Bläuung nach 25 Minuten
2	0	0,1101	39,23[4])	0,1101
3	0,1100	0,1101	39,27[4])	0,1102
4	0,1100	0,0550	19,58[4])	0,0550
5	0	0,0550	19,58[4])	0,0550
6	0,1100	0,0110	3,90[5])	0,0110
7	0	0,0022	0,75[5])	0,0021
10	0,1100	0,0022	0,75[5])	0,0021

[1]) Pharm. Weekblad **56,** 426 (1919). [2]) J. Phys. Chem. **10,** 679 (1906).
[3]) Am. Soc. **38,** 330 (1916).
[4]) Titre mit Kaliumbromat eingestellt; 1 cm³ ca. 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entspr. 0,002806 gr $KBrO_3$. [5]) 1 cm³ ca. 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entspr. 0,002812 gr $KBrO_3$.

Für die Bestimmung kleiner und kleinster Bromatgehalte ist indessen die *Junck*'sche Methode vorzuziehen. Zu demselben Ergebnis kommt auch *E. C. Wagner*[1]), der das *Junck*'sche Verfahren als zuverlässig bezeichnet. Eine Zusammenstellung einiger unserer Analysenresultate enthält Tabelle 2. Dabei wurde stets ausgegangen von 2 gr Chlorat; bei geringem Bromatgehalt kann man mehr Substanz anwenden, namentlich bei der Untersuchung von Natriumchlorat. Umgekehrt wird man bei hohem Bromatgehalt die Einwage auf 0,2 gr beschränken.

Tabelle 2

100 cm³ Lösung, 5 cm³ 10-proz. Kaliumjodidlösung, 5 cm³ 0,1-proz. Stärkelösung, 5 cm³ n. Salzsäure. Titration nach einstündigem Stehen im dunkeln Thermostat bei 15°. Mikrobürette bei Versuch 1—7.

No.	Angewandt $KClO_3$ gr	Angewandt $KBrO_3$ gr	Verhältnis	Blau nach Minuten	$Na_2S_2O_3$[2]) cm³	korr.[3])	Gefunden $KBrO_3$ gr
1	2	0	—	45	0,007	—	-
2	0	0,00005	—	5	0,021	0,021	0,00005
3	2	0,00005	40 000:1	5	0,030	0,023	0,00006
4	2	0,00010	20 000:1	3	0,050	0,043	0,00010
5	2	0,00050	4 000:1	sofort	0,216	0,209	0,00050
6	2	0,00099	2 000:1	sofort	0,417	0,410	0,00099
7	2	0,00199	1 000:1	sofort	0,831	0,824	0,00199
8	2	0,0050	400:1	sofort	2,08	2,073	0,0050
9	2	0,0099	200:1	sofort	4,12	4,11	0,0099

Durch Kombination der beiden Verfahren, desjenigen von *Barnebey* und desjenigen von *Junck*, ist es somit möglich, auf Grund derselben Reaktion das Bromat in sämtlichen Mengenverhältnissen von Bromat-Chloratgemischen bequem und rasch zu titrieren. Die Titration bietet den besonders bei niedrigen Gehalten wichtigen Vorteil, dass durch eine Molekel Bromat 6 Atome Jod freigemacht werden.

5. Versuche mit Ameisensäure, Hydrazin und Hydroxylamin.

P. Jannasch und *A. Jahn*[4]) fanden, dass Ameisensäure, Hydrazin und Hydroxylamin Bromate glatt reduzieren, aber Chlorate kaum angreifen. Diese Angaben gelten indes nur für bromatreiche Gemische: eine Methode zur Bestimmung von wenig Bromat neben viel Chlorat lässt sich nicht darauf begründen.

[1]) J. Ind. Eng. Chem. **16**, 616 (1924).

[2]) 1 cm³ = 0,002419 gr $KBrO_3$ = ca. 0,086-n.; der Wirkungswert der Thiosulfatlösung wird mit reinem $KBrO_3$ genau wie oben ermittelt.

[3]) d. h. vermindert um den Verbrauch im Blindversuch.

[4]) B. **38**, 1576 (1905).

a) 5 cm³ konz. Ameisensäure reduzieren ca. 0,3 gr Kaliumbromat in 50 cm³ Wasser bei ein- bis anderthalbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad glatt, und man erhält auch mit Gemischen bis zu 20 Gewichtsteilen Kaliumchlorat auf 1 Gewichtsteil Kaliumbromat brauchbare Werte für den Bromatgehalt; aber sowie das Kaliumchlorat in grösserm Überschuss vorliegt, so wird es mehr und mehr angegriffen. Zur Bestimmung des entstandenen Halogenions wurde die abgekühlte Lösung mit 150 cm³ Wasser verdünnt, um Störungen durch die Ameisensäure zu vermeiden, mit überschüssigem Silbernitrat gefällt, und nach Zusatz von Ferri-ammoniumsulfatlösung mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert.

Tabelle 3

No.	Angewandt $KBrO_3$ gr	Angewandt $KClO_3$ gr	HCOOH 95% cm³	Redukt.-Volumen cm³	Zeit Min.	Gefunden $KBrO_3$ gr	Fehler %
1	0,3440	—	5	60	90	0,3449	+ 0,3
2	0,3440	0,3500 $NaClO_3$	5	60	60	0,3443	+ 0,09
3	0,3445	3,5	5	70	60	0,3445	± 0
4	0,3450	7	5	80	60	0,3441	— 0,26
5	0,3455	10,5	10	110	90	0,3472	+ 0,50

Die Reduktionswirkung der Ameisensäure lässt sich, wie oben gezeigt, zur Reinigung von bromathaltigem Kaliumchlorat anwenden.

b) Durch 1 gr Hydrazinsulfat und 5 cm³ 20-proz. Natronlauge werden 0,2 gr Kaliumbromat in 30 cm³ Lösung auf dem Wasserbade in 30 Minuten glatt unter Stickstoffentwicklung reduziert; bei Anwendung von 10 cm³ Natriumhydroxydlösung verläuft die Reduktion schon bei Zimmertemperatur in ca. 20 Minuten. Chlorat wird aber jedesmal mit angegriffen, selbst wenn seine Menge nur gleich gross ist wie die des Bromats. Die Bestimmung des Bromions erfolgte nach Verdünnung titrimetrisch nach *Volhard*.

Tabelle 4

No.	Angewandt $KBrO_3$ gr	Angewandt $KClO_3$ gr	$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ gr	NaOH 20% cm³	Volumen cm³	Erhitzungsdauer Min.	Gefunden $KBrO_3$ gr
1	0,1930	–	1	5	30	10	0,1933
2	0,1930	0,2	1	5	30	10	0,1960
3	0,1930	0,2	1	10	35	nicht erhitzt[1])	0,1950
4	0,1930	1,0	1	10	50	„ „	0,1954

[1]) Die Mischung erwärmt sich von selbst.

c) Etwa 0,2 gr Kaliumbromat werden mit 5 cm³ Wasser, 5 cm³ konz. Ammoniak und 2 gr festem Hydroxylaminsulfat versetzt und über kleiner Flamme erwärmt. Unter starker Gasentwicklung vollzieht sich die Reduktion, die nach 20—30 Minuten beendet ist. 0,2 gr bromatfreies Kaliumchlorat werden unter denselben Bedingungen nicht angegriffen; aber bei 2 gr Kaliumchlorat tritt Reduktion ein, und bei Gemischen von Kaliumbromat und Kaliumchlorat ist der Angriff noch stärker.

Tabelle 5

No.	Angewandt $KBrO_3$ gr	Angewandt $KClO_3$ gr	Gefunden $KBrO_3$ gr	Fehler %
1	0,1792	—	0,1795	+0,16
2	—	0,1990	0,0002	—
3	0,2139	0,1990	0,2138	−0,05
4	0,1737	2,0	0,1761	+1,38

6. Versuche mit Natriumthiosulfat als Reduktionsmittel.

A. Casolari[1]) gibt an, dass sich Kaliumbromat mit Natriumthiosulfat in saurer Lösung zu Tetrathionsäure umsetzt, nach

$$HBrO_3 + 6\ H_2S_2O_3 = HBr + 3\ H_2S_4O_6 + 3\ H_2O;$$

daneben spielt sich eine Weiteroxydation der Tetrathionsäure ab, für die *Casolari* folgende Gleichung aufstellt:

$$HBrO_3 + H_2S_4O_6 + 3\ H_2O = HBr + 3\ H_2SO_4 + H_2S$$

Diese letztere Reaktion soll aber nur in zu vernachlässigendem Umfang eintreten.

Dass Natriumthiosulfat sich sehr gut zur Reinigung von bromathaltigem Chlorat eignet, wurde oben gezeigt. Dagegen ist die Reaktion von *Casolari* nicht verwertbar zur quantitativen Bestimmung von Bromatspuren im Kaliumchlorat; denn Chlorate werden unter denselben Bedingungen stets auch angegriffen. Eine umfangreiche Nachprüfung der Bestimmung von Bromat allein nach der *Casolari*'schen Methode hat uns schliesslich zur Überzeugung gebracht, dass diese Reaktion sehr empfindlich und stark abhängig ist von der Konzentration, der Acidität, der Temperatur und der Zeit; die Resultate fallen darum fast ausnahmslos zu niedrig aus, wenn man nach obiger erster Gleichung rechnet. Am besten gelingt der Versuch bei Verwendung konzentrierterer Lösungen als *Casolari* angibt, bei Abkühlung, und bei raschester Rücktitration.

0,0501 gr Kaliumbromat, versetzt mit 25,11 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung und mit 3 cm³ n. Salzsäure bei einem Gesamtvolumen von 50 cm³, verlangte nach drei Minuten 8,075 cm³ 0,1-n. Jodlösung; der Verbrauch an Thiosulfatlösung betrug also 17,025 statt ber. 17,23 cm³, der Fehlbetrag somit 0,205 cm³ oder 1,2%.

[1]) G. **37**, II, 609 (1907).

Der Fehler rührt offenbar davon her, dass Bromsäure Thioschwefelsäure auch in anderm Sinne und weitergehend als nur bis zu Tetrathionsäure oxydiert. Mit Jodsäure, die *Casolari* in erster Linie untersucht hat, mag die Reaktion glatter verlaufen.

7. Verfahren bei Anwesenheit von Chromat.

Qualitativ lässt sich die empfindliche Reaktion von *P. Cazeneuve*[1]) mit Diphenyl-carbazid in alkoholisch-essigsaurer Lösung benutzen. Zur Entfernung des Chromats vor der jodometrischen Bestimmung des Bromats dient Bariumchlorid. Die trübe Lösung lässt man im Masskolben nach Verdünnung absitzen, hebert aliquote Teile klar ab und titriert jodometrisch wie im Abschnitt 4 angegeben.

Ein Gemisch von 10 gr Kaliumchlorat, 0,0010 gr Kaliumbromat und 0,0088 gr Kaliumchromat, in 200 cm³ Wasser gelöst, wurde mit Bariumchlorid kochend gefällt, abgekühlt und auf 250 cm³ aufgefüllt. 50 cm³ davon verbrauchten 0,78 cm³ ca. 0,01-n. Natriumthiosulfatlösung[2]), was für das Gesamtvolumen 0,0010 gr Kaliumbromat ergibt.

8. Differentielle Reduktion mit Metallen.

Um einen allfälligen Chromatgehalt ohne besondere analytische Massnahmen unschädlich zu machen, suchten wir schliesslich nach einer Reduktionsmethode, die einerseits Bromat in Bromid, andererseits Chromat in Chromisalz umwandeln und das Chlorat möglichst unberührt lassen sollte. Im erhaltenen Gemisch von Bromid und wenig Chlorid lässt sich dann Bromion durch potentiometrische Titration ermitteln.

Zur Reduktion eignen sich am besten feine Cadmiumfeilspäne, die man in essigsaurer Lösung einwirken lässt; es ist unerlässlich, das unverbrauchte Cadmium mit heisser verdünnter Essigsäure zu behandeln und schliesslich mit Wasser gründlich auszuwaschen, um Verluste durch anhängende basische Salze zu vermeiden. Chromatgehalte bis zu $1^0/_{00}$ des Kaliumchlorats werden dabei mitreduziert; bei höherem Chromatgehalt ist es vorzuziehen, die Hauptmenge als Bariumchromat zu fällen, heiss abzufiltrieren und gründlich zu waschen, damit nicht durch die Reduktion des Chromats diejenige des Bromats gefährdet wird.

Bei einem Verhältnis von 1 Teil Bromat auf 10 Teile Chlorat werden 2 gr Halogenatgemisch in 50 cm³ Wasser gelöst, mit 10 cm³ n. Essigsäure und 2 gr Cadmiumfeilspänen versetzt und zwei Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers und der verdampfenden Essigsäure im schwachen Sieden erhalten, dann mit wenig Essigsäure versetzt, abdekantiert, die Cadmiumfeilspäne mit verd. Essigsäure und Wasser ausgekocht, abfiltriert und gründlich ausgewaschen.

[1]) J. Pharm. chim. [6] **12**, 150 (1900), Empfindlichkeit 1 : 10000000.
[2]) 1 cm³ = 0,000257 gr $KBrO_3$.

Nach Einengen auf 50 cm³ wurde die Lösung mit 2,5 gr Bariumnitrat[1]) versetzt und unter Verwendung einer Silbersonde mit 0,05-n. Silbernitratlösung potentiometrisch nach *W. D. Treadwell*[2]) titriert; die mit einem Silberdraht versehene Vergleichs-Rührer-elektrode enthielt eine Suspension von Silberbromid in 5-proz. Bariumnitratlösung, die in bezug auf Essigsäure 0,04-n. war. Der bekannte Fehler der potentiometrischen Bestimmungen von Bromion neben Chlorion, der namentlich bei viel Chlorion die Werte von Bromion zu hoch ausfallen lässt, tritt natürlich auch hier auf; um ihn zu vermeiden, ist es notwendig, die Reduktion des Chlorats möglichst niedrig zu halten, was am besten mit Cadmium glückt. Zink reduziert viel Chlorat, Blei reduziert das Bromat zu langsam.

Bei niedrigem Bromatgehalt ist die Einwage zu vergrössern, ebenso das Volumen der Reduktionsflüssigkeit und die Cadmiummenge.

Tabelle 6

No.	Angewandt $KBrO_3$ gr	Angewandt $KClO_3$ gr	$K_2Cr_2O_7$ gr	Verbraucht 0,05.-n. $AgNO_3$ cm³	Gefunden $KBrO_3$	Fehler %
1	0,2004	—	—	23,95	0,2000	— 0,2
2	0,2004	2,0	—	24,02	0,2006	+ 0,1
3	0,2004	20,0	—	24,0	0,2004	± 0
4	0,1002	100,0	—	12,4	0,1035	+ 3,3
5	0,1002	100,0	0,0886	12,20	0,1019	+ 1.7

Die Methode gibt demnach fast bis zu 1‰ Bromatgehalt, also innerhalb der oben erwähnten Höchstgrenze von 0,15%, brauchbare Werte. Bei niedrigeren Bromatmengen wird es aber immer schwieriger, die Bestimmung zuverlässig durchzuführen; es gelang uns noch eben mit einem Kaliumchloratpräparat, das 0,015% Bromat enthielt. Bei den grossen Substanzeinwagen der Versuche 4 und 5 der Tabelle 6 krystallisiert nach der Reduktion ein grosser Teil des Kaliumchlorats wieder aus und kann abfiltriert und ausgewaschen werden.

[1]) *Erich Müller*, Die elektrometr. Massanalyse, IV. Auf. (1926), S. 106.
[2]) Helv. **2**, 680 (1919).

Zusammenfassung der Resultate.

(Zugleich Inhaltsangabe der handschriftlichen Dissertation.)

I. Einleitung.

A. Historisches.

B. Bereits bekannte Methoden zur quantitativen Bestimmung von Bromat neben Chlorat.

Eine allgemein gültige Vorschrift zur Bestimmung von Bromat neben Chlorat (für sämtliche Mengenverhältnisse der beiden Halogenate) existierte nicht.

Die in Gm.-Kr.-Fr. 1, 2, 268 erhobene Behauptung: die direkte jodometrische Bestimmung von Bromat neben Chlorat verlaufe nicht ganz quantitativ, wurde durch zahlreiche Versuche widerlegt.

II. Qualitative Methoden zum Nachweis von Bromat neben Chlorat:

1. Methode nach Gartenmeister-Junck.
2. Methode nach J. Guareschi.

   Die Methode wurde nachgeprüft und bestätigt.
3. Modifizierte Lorenz'sche Methode zum Nachweis von Brom mit Fluorescein.

   Eine genaue Vorschrift wurde aufgestellt. Die Probe versagt im Gegensatze zur Gartenmeister-Junck'schen Methode nicht bei Anwesenheit von Chloriten, Hypochloriten und Chloraten bezw. von Reduktionsmitteln.

III. Reinigung von Chloratpräparaten.

Es wurden mehrere Verfahren zur Entfernung von Bromat aus Chloratpräparaten beschrieben:

1. mit konz. HCOOH
2. mit konz. HCl
3. mit $Na_2S_2O_3$
4. durch systematisches Umkrystallisieren.

IV. Quantitative Bestimmung von Bromat neben Chlorat.

1. Versuche zur quantitativen Anreicherung von Bromat neben Chlorat.

A. In Gegenwart von Bariumion und Alkohol.

a) $NaClO_3 + NaBrO_3$
b) $KClO_3 + KBrO_3$

Die Anreicherung von Bromat findet statt, aber sie verläuft nicht so, dass es möglich wäre, das gesamte vorhandene Bromat in einer kleineren Fraktion zu sammeln.

B. In Abwesenheit von Bariumion und Alkohol.

Man erreicht Anreicherung durch systematisches Umkrystallisieren in wässeriger Lösung. Sie verläuft jedoch nicht quantitativ.

C. Prüfung des bei den Anreicherungsversuchen verwendeten bromathaltigen Natriumchlorates auf Chromat mit Diphenylcarbazid.

0,001 mg K_2CrO_4 neben 2 gr bromathaltigem $NaClO_3$ (1 : 2000000) können noch mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

Die meisten aus dem Handel beziehbaren Chloratpräparate erwiesen sich als chromatfrei.

2. Colorimetrische Bestimmung von Bromat neben Chlorat.

Die colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Bromat (Spuren!) neben Chlorat mit Schiff'schem Aldehydreagens erwies sich nach eigenen, unabhängig von Guareschis Angaben durchgeführten Versuchen als gut anwendbar.

3. Quantitative Bestimmung von Bromat neben Chlorat durch differentielle Reduktion:

a) Versuche mit HCOOH.

Bromat lässt sich neben Chlorat nur bis zum Verhältnis 1 : 20 glatt differentiell reduzieren.

b) Versuche mit Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung.

c) Versuche mit Hydroxylaminsulfat in ammoniakalischer Lösung.

Bei Verwendung obiger zwei Reduktionsmittel findet glatte, differentielle Reduktion nur beim Chlorat-Bromatverhältnis 1 : 1 statt.

d) Versuche mit Natriumthiosulfat.

Chlorat wird durch Natriumthiosulfat zu leicht angegriffen. Die von A. Casolari empfohlene Methode zur Bestimmung von Bromat mit Natriumthiosulfat verläuft nicht ganz quantitativ.

e) Differentielle jodometrische Bestimmung von Bromat neben Chlorat für sämtliche Mengenverhältnisse.

α) Nachprüfung der Gartenmeister-Junck'schen Methode, Bestimmung ihres Anwendungsbereiches und Erweiterung der Vorschrift.

β) Anwesenheit von Dichromat bezw. Chromat.

Es wurden Methoden zur quantitativen Bestimmung von Bromat neben Chlorat und verschiedenen Chromatmengen beschrieben.

γ) Kritik und Abänderung der Barnebey'schen Methode zur Bestimmung von Bromat neben Chlorat 1 : 1 und 1 : 2

Auf Grund der Versuche sub e) α und γ wurde eine

δ) Allgemeine Vorschrift zur differentiellen jodometrischen Bestimmung von Bromat neben Chlorat für sämtliche Mengenverhältnisse der beiden Halogenate ausgearbeitet.

I. Bestimmung von Bromat neben Chlorat durch totale Reduktion des Bromates und partielle Reduktion des Chlorates mit Metallen und potentiometrische Bestimmung von Bromion neben Chlorion und Chloration (und ev. Chromiion).

a) Einleitung.

b) Die potentiometrische Methode zur Bestimmung von Bromion neben Chlorion.

c) Anwendung der potentiometrischen Methode zur Prüfung des zur Chloratdarstellung verwendeten Chlorides auf Bromid.

d) Reduktionsversuche mit

α) Natriumthiosulfat
β) Zinkstaub
γ) Blei
δ) Cadmium.

Das Cadmium eignete sich am besten.

Auf Grund der Versuche sub d wurde eine:

e) Allgemeine Vorschrift zur quantitativen Bestimmung von Bromat neben Chlorat durch totale Reduktion des Bromates und partielle Reduktion des Chlorates mit Cadmium in essigsaurer Lösung und durch potentiometrische Bestimmung von Bromion neben Chlorion und Chloration nach W. D. Treadwell ausgearbeitet.

VITA.

Am 23. Juli 1898 wurde ich, *Walter Friedrich Tschudin*, in Basel geboren als Sohn des Johann Friedrich Tschudin, Strassenmeister von Basel, und seiner Gattin Elisabeth geb. Degen (gestorben 1906).

Ich besuchte die hiesige Primarschule, das Untere Gymnasium und die Obere Realschule, wo ich am 28. September 1917 das Maturitätsexamen bestand. Am 1. Oktober 1917 wurde ich von der Färberei- und Appreturgesellschaft vormals A. Clavel und Fritz Lindenmeyer A.-G. in Basel als Laborant angestellt und war dort zuerst im analytischen, dann im textilchemischen Laboratorium tätig. Im Oktober 1919 gab ich die Stelle auf und immatrikulierte mich an der hiesigen Universität, um mich ganz dem Studium der Chemie zu widmen.

Zuerst arbeitete ich in der Anstalt für Anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand am 9. März 1922 das Vorexamen in Anorganischer, Analytischer und Physikalischer Chemie. Infolge längeren Militärdienstes konnte ich meine Studien in der Anstalt für Organische Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe erst Ende Sommersemester 1922 aufnehmen. Am 14. November 1924 bestand ich das Vorexamen in Organischer Chemie.

Seit dem Sommersemester 1922 bis zum Abschluss der Dissertation im März 1926 war ich Privatassistent von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegenden Arbeiten entstanden sind.

Am 15. Oktober 1923 nahm ich die Stelle eines Erziehers im Basler Jugendheim an (Beobachtungsstation und Erziehungsstätte für obdachlose und verkommene oder fehlbar gewordene Burschen).

Im Februar 1925 gab ich den Posten auf und widmete mich in der dem Jugendheim angegliederten Basler Webstube textil-chemischen Untersuchungen. Anfang 1926 richtete ich dort eine Echtfärberei ein, die ich gegenwärtig leite.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

H. Bächtold, A. L. Bernoulli, E. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, A. Janner, K. Joël, M. Knapp, H. Kreis, W. Matthies, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt (†), O. Schüepp, G. Senn, H. Veillon, L. Zehnder und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. Insbesondere gilt mein herzlichster Dank meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine vielen Ratschläge inbezug auf die vorliegenden Arbeiten, für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und für die freundliche Nachsicht in mancher schwierigen Stunde, die mir mein Nebenberuf bereitete.